



(19)

(11) Publication number: **2001049160 A**

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11229214

(51) Intl. Cl.: C09D 11/00 B41J 2/01

(22) Application date: 13.08.99

(30) Priority: (43) Date of application publication: 20.02.01 (84) Designated contracting states:	(71) Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD (72) Inventor: MATSUMURA KAZUYUKI YAMAMOTO AKIRA (74) Representative:
---	--

(54) PIGMENT INK COMPOSITION**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition not only excellent in abrasion resistance and waterproofness, but also having a high preservation (dispersion) stability and ink jet stability.

SOLUTION: This pigment ink composition contains (I) 10 pt.wt. inorganic pigment (II) 0.001-10 pts.wt. (C) organic silicon compound obtained by hydrolyzing 100 pts.wt. (A) hydrolysable silane containing an organic group containing amino group expressed by the formula: YR_1mSiR_23-m [R1 is a 1-8C substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group; R2 is a 1-4C alkoxy or an acyloxy group; Y is an organic group containing amino group; (m) is 0 or 1] or its partially hydrolyzed material and 5-200 pts.wt. (B) hydrolysable silane expressed by the formula: R_3nSiR_44-n [R3 is a 1-8C substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group; R4 is a 1-4C alkoxy group or an acyloxy group; (n) is 0, 1 or 2] or the its partially hydrolyzed material, and (III) 10-10,000 pt.wt. water.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49160

(P2001-49160A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-229214

(22) 出願日

平成11年8月13日 (1999.8.13)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 松村 和之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 山本 昭

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料インク組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (I) 無機顔料

10重量部、

(II) 下記一般式(1)

$YR^1_mSiR^2_{3-m}$ (1)

(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭
化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシ
ロキシ基、 Y はアミノ基含有有機基であり、 m は0また
は1である。)で表されるアミノ基含有有機基を含有す
る加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物10
0重量部と、下記一般式(2)

$R^3_nSiR^4_{4-n}$ (2)

(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭
化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシ
ロキシ基、 n は0、1又は2である。)で表される加水
分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200
重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ
素化合物(C) 0.001～10重量部、

及び

(III) 水

10

～10,000重量部

を含有することを特徴とする顔料インク組成物。

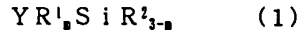
【効果】 本発明の顔料インク組成物は、耐擦傷性、耐
水性に優れるだけでなく、保存(分散)安定性、インク
吐出安定性も高いものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 無機顔料

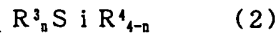
10重量部、

(II) 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 Y はアミノ基含有有機基であり、 m は0または1である。)

で表されるアミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)

で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物(C)

0.001～10重量部、

及び

(III) 水

10～10,000重量部

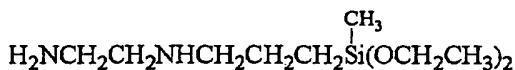
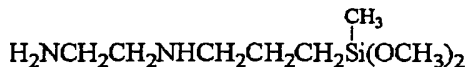
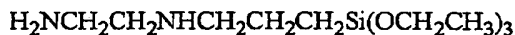
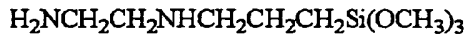
を含有することを特徴とする顔料インク組成物。

【請求項2】 (I) 成分の無機顔料がカーボンブラックであることを特徴とする請求項1記載の顔料インク組成物。

【請求項3】 (I) 成分の無機顔料が有機物を吸着又は結合させて表面を改質したカーボンブラックであることを特徴とする請求項2記載の顔料インク組成物。

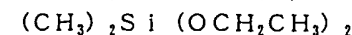
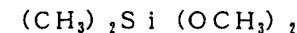
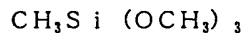
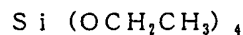
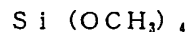
【請求項4】 式(1)のアミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)が下記式

【化1】



から選ばれるものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の顔料インク組成物。

【請求項5】 式(2)の加水分解性シラン(B)が下記式



から選ばれるものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の顔料インク組成物。

【請求項6】 保湿剤を1～40重量部を含有してなる

請求項1乃至5のいずれか1項記載の顔料インク組成物。

【請求項7】 インクジェット記録用である請求項1乃至6のいずれか1項記載の顔料インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いた記録方法、とりわけインクジェット記録方法に好適に用いることができる顔料インク組成物に関し、更に詳しくは、顔料の分散安定性が高く、どんな被記録材に対して印字を行っても、耐擦傷性、耐水性に優れた印字画像を提供する顔料インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、インクジェット記録方法で用いられている染料系インクは、耐光性及び耐水性に劣るなどの欠点があるために、耐水性、耐光性に優れた顔料インクが最近一部で用いられるようになってきた。特にブラックインクに関しては、カーボンブラック系顔料インクに置き換わってきた。

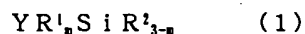
【0003】水性の顔料インクは、もともと耐水性、耐光性良好な無機顔料微粒子を色材として用いているため、被記録材に印字した印字画像は染料系インクに比べ、耐水性、耐光性の点で優れている。しかし、染料インクのように水に溶解しているわけではないので、根本的に被記録材上に載っているだけである。そのため、被記録材、特に普通紙と呼ばれる紙に印字した場合、耐水性が悪かったり、擦ると落ちたり、マーカーで文字をマーキングすると滲んだりして汚れたりするなどの不都合が生じていた。そこで、バインダー等を添加し、顔料微粒子を固着させる試みが考えられるが、水性の顔料インクはもともと水に不溶な顔料微粒子を分散剤等で分散させているため、バインダーを添加すると凝集が発生し、

保存安定性が悪化したり、インクジェットヘッドを詰まらせる場合が多々発生してしまうという不都合が生じていた。

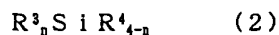
【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、水性インクを用いた記録方法、とりわけインクジェット記録方法に好適に用いられ、そのインクにより印字された印字画像が耐擦傷性、耐水性に優れ、更に保存安定性にも優れた顔料インク組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、(I)無機顔料、(II)下記一般式(1)



(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 Y はアミノ基含有有機基であり、 m は0または1である。)で表されるアミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物(C)、及び(III)水を特定の割合で配合することによって得られる顔料インク組成物が、水性インクを用いた記録方法、特にインクジェット記録方法に好適に使用し得、インクにより印字された印字画像が被記録材に固着され、優れた耐擦傷性、耐水性を示す上、保存安定性にも優れることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】従って、本発明は、

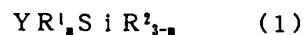
(I)無機顔料10重量部、(II)上記有機ケイ素化合物(C)0.001～10重量部、及び(III)水10～10,000重量部を含有してなることを特徴とする顔料インク組成物を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の(I)成分である無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄などが挙げられる。その中でも特にカーボンブラックが好ましい。これらをそのまま使用してもよいが、媒体中での分散性、安定性等を高めるため、その無機顔料の表面に有機物を吸着又は結合させ、表面を改質させたものが好ましい。例えば、特開平11-61012号公報に記載されているように、分散剤による分散性を高めるためオルガノアルコキシシランで処理したり、「炭素、NO. 140、322(1989)」や「表面、28、286(1990)」にあるようにカーボンブラック表面のカルボキシ

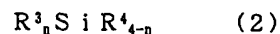
ル基やフェノール性水酸基をベースとして粒子表面に導入した重合開始基からのグラフト重合により、表面を改質する方法などが挙げられる。

【0008】次に、本発明の(II)成分として使用する有機ケイ素化合物(C)は、本発明の顔料インク組成物の顔料成分を被記録材へ固着させる成分であり、この成分は少量の添加で効果があり、更には顔料インク組成物の保存安定性に悪影響がないものである。

【0009】この有機ケイ素化合物(C)は上述したように、下記一般式(1)



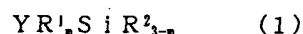
(式中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 Y はアミノ基含有有機基であり、 m は0または1である。)で表されるアミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物と、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物とを加水分解することによって得られるものである。

【0010】上記アミノ基含有有機基を含有する式

(1)の加水分解性シラン(A)は、系を水溶性にするために用いられる成分であり、目的とする有機ケイ素化合物(C)に水溶性を付与させるために、その1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、その部分加水分解物を使用してもよい。



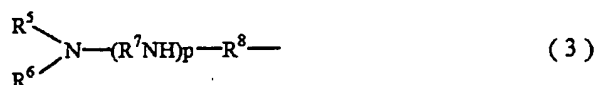
【0011】ここで、式(1)中、 R^1 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などの非置換一価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換した、例えばハロゲン化アルキル基などの置換一価炭化水素基が挙げられるが、具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_{13}$ などが例示される。

【0012】また、 R^2 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_3$ などが例示される。

【0013】 Y はアミノ基含有有機基であり、例えば下記式(3)で示されるものを挙げるができる。

【0014】

【化2】



(式中、 R^5 、 R^6 は水素原子又は炭素数1～8の一価炭化水素基で、 R^5 と R^6 は互いに同一であっても異なってもよい。 R^7 、 R^8 は炭素数1～8の二価炭化水素基で、 R^7 と R^8 は互いに同一であっても異なってもよい。 p は0又は1～3の整数である。)

【0015】なお、炭素数1～8の一価炭化水素基は、 R^1 で説明したものと同様であり、また、炭素数1～8の二価炭化水素基としては、アルキレン基などが挙げられる。

【0016】 Y として具体的には、下記式で示されるものを挙げるができる。 H_2NCH_2- 、 $H(CH_3)NCH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2-$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$

【0017】これらの中では以下のものが好ましい。 $H_2NCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2-$

【0018】また、 m は0又は1である。

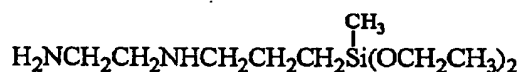
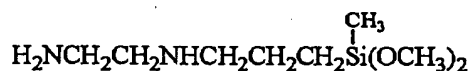
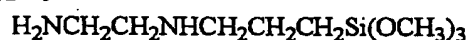
【0019】なお、上記式(1)のアミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)としては、下記のもの为例示することができる。 $H_2NCH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、

$H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H(CH_3)NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、

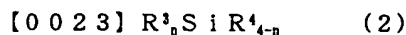
【0020】これらの中で特に好ましくは、下記に示すものである。

【0021】

【化3】



【0022】次に、上記アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物と混合して用いられる加水分解性シラン(B)は、下記一般式(2)で表され、その1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができ、その部分加水分解物を使用してもよい。



(式中、 R^3 は炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 n は0、1又は2である。)

【0024】ここで、 R^3 の炭素数1～8の置換又は非置換の一価炭化水素基としては、上記 R^1 で説明したものと同様である。具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_{13}$ などが例示される。

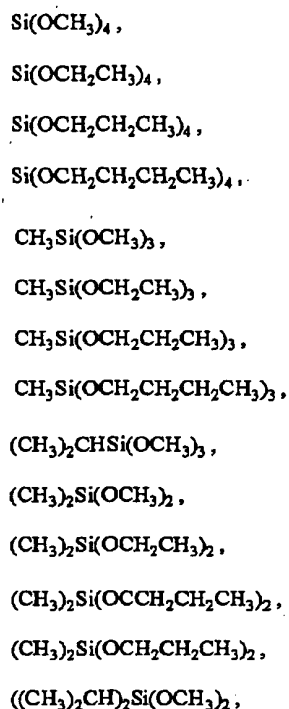
【0025】また、 R^4 は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_3$ などが例示される。

【0026】なお、 n は0、1又は2である。

【0027】この式(2)の加水分解性シラン(B)としては、下記のを例示することができる。

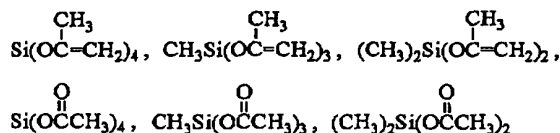
【0028】

【化4】



【0029】

【化5】



【0030】これらの中で特に好ましくは、 $\text{Si}(\text{OCCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、及びこれらの部分加水分解物である。

【0031】上記加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物に加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を混合して用いる場合、その混合比は、加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部に対し加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5~200重量部が好ましい。より好ましくは加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物の量が10~150重量部である。この量が200重量部を超えると顔料の分散安定性が悪化するため好ましくない。

【0032】(II)成分の有機ケイ素化合物(C)の製造において、溶媒は主として水を使用するが、必要に応じて、水と溶解する有機溶媒であるアルコール、エステル、ケトン、グリコール類を水に添加する形で用いることができる。有機溶媒としては、メチルアルコール、

エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリセリン、ジエチレングリコール等のグリコール類などを挙げるができる。

【0033】溶媒の量は、原料シラン100重量部に対して400~5,000重量部が好ましい。更に好ましくは、1,000~3,000重量部である。溶媒の量が400重量部より少ないと反応が進行しすぎ、系が均一にならない場合がある。また、液の保存安定性も悪くなる場合がある。また、5,000重量部より多いと経済的に不利な場合が生じる。

【0034】また、溶媒中の水の量は、水/原料シランのモル比率で5~50が好ましい。このモル比率が5より少ないと加水分解が完全には進行しにくく、液の安定性が悪化する場合がある。また、50を超えると経済的に不利な場合が生じる。

【0035】反応方法としては、(1)(A)、(B)混合シランを水中又は加水分解に必要な量の水を含む有機溶剤中に滴下する方法、(2)(A)、

(B)混合シラン又は有機溶剤含有(A)、(B)混合シラン中に水を滴下する方法、(3)加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を水中又は加水分解に必要な量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物を滴下する方法、(4)加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物を水中又は加水分解に必要な量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を滴下する方法などが挙げられるが、耐水性インク組成物の安定性の点から、特に(1)の反応方法が好ましい。

【0036】なお、有機ケイ素化合物(C)は、水溶液の形で得られるが、必要に応じて、更に水を加えたり、除去したりして、有機ケイ素化合物(C)100重量部に対して水10~2,000重量部の比率に調製することが好ましい。

【0037】このようにして得られた(II)成分は、水性インク中での保存安定性が高く、特に(I)成分の顔料の分散状態を変化させず、安定に存在することができ、かつ被記録材に顔料を強固に固着することが可能である。

【0038】(II)成分の最適添加量は、(I)成分の顔料の種類により異なるが、通常(II)の有効成分である有機ケイ素化合物(C)の添加量として、(I)成分10重量部に対して0.001~10重量部、特に、0.01~3重量部とすることが好ましい。なお、添加量が0.001重量部より少ないと効果が小さくなり、また、10重量部より多いともはやそれ以上の効果を期待できず、更にインク液の分散安定性が悪化するた

め、好ましくない。

【0039】(III)成分の水は、この耐水性インク組成物の溶剤である。その量は(I)成分10重量部に対し10~10,000重量部が好ましい。その量が10重量部よりも少ないと耐水性インク組成物の保存安定性が悪化するため好ましくない。また、10,000重量部よりも多いと印字した時に画像を形成しない場合があるため好ましくない。

【0040】また、任意成分として保湿剤を加えるとインクジェット記録方法において、ノズル詰まりを抑制し、インク吐出安定性を高められる場合がある。好適に使用できる保湿剤としては、多価アルコール系が好ましい。具体的には、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどがあるが、これらに限定されるものではない。また、これらを2種或いはそれ以上混合したものを使用してもよい。

【0041】これらの添加量は、(I)成分10重量部に対し、1~40重量部、特に好ましくは5~30重量部である。この量が1重量部よりも少ないとインク吐出安定性が悪くなる場合がある。また、40重量部よりも多いと顔料の固着性が弱くなったり、コスト的にも好ましくない場合がある。

【0042】この耐水性インク組成物に更なる性能を付与するため、安定性などに悪影響を与えない範囲で、任意成分を適宜添加することができる。この任意成分としては、諸性能を付与させるため、分散剤、UV吸収剤、消泡剤、界面活性剤などを添加してもよい。また、補強用に各種微粒子化無機酸化物又はそのソル、水溶性ポリマーなどを添加してもよい。

【0043】本発明の顔料インク組成物は、印字画像の耐擦傷性、耐水性に優れるだけでなく、保存(分散)安定性、インク吐出安定性も高いという長所を持つインク組成物である。

【0044】

【実施例】以下、合成例及び実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0045】〔合成例1〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却機を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 44.4g(0.2mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 15.2g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から56℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を137g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は27.

3%であった。これを水にて15.0%になるように希釈した。

【0046】〔合成例2〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却機を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 33.3g(0.15mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 22.8g(0.15mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から53℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を117g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は27.5%であった。これを水にて15.0%になるように希釈した。

【0047】〔合成例3〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却機を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 55.6g(0.25mol)及び $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 10.4g(0.05mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から49℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を137g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は31.1%であった。これを水にて15.0%になるように希釈した。

【0048】〔合成例4〕水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却機を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 66.6g(0.3mol)及び $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 4.1g(0.03mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、27℃から49℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温98℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を149g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は28.7%であった。これを水にて15.0%になるように希釈した。

【0049】〔合成例5〕 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 228g(1.5mol)及びメタノール47.7gを攪拌機、温度計及び冷却器を備えた1.0lの反応器に入れ攪拌混合した。ここに0.05規定の塩酸水18.0gを10分間かけて滴下した。その後、水冷し、内温10~15℃で1時間、室温下で6時間攪拌熟成した。次にエス

テルアダプターを取り付け、内温70℃まで上げ、メタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物を220g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は78.7%であった。これを水にて15.0%になるように希釈した。

【0050】使用顔料インク

水系インク-1:キャボット社製CAB-O-JET300(固形分15.2%)表面カルボキシル基修飾カーボンブラックインク

水系インク-2:キャボット社製CAB-O-JET200(固形分20.0%)表面スルホン基修飾カーボンブラックインク

水系インク-3:キャノン社製BC-23顔料系インク

【0051】〔実施例1〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/0.1g(15%水溶液として)

(3) 水/24.1g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。

【0052】このブラック顔料インク組成物をインクジェットプリンター機(キャノン製BJC-600S機)を用いて、普通紙(PB PAPER:キャノン社製)にインクジェット記録を行った。評価項目は下記の評価を行い、その結果を表1に示す。

【0053】耐水性

インクジェット記録を行った直後に水を紙上に流し、顔料流れを観察した。

○:顔料流れによるにじみなし

△:顔料流れによるにじみあり

×:顔料流れによるにじみ激しい

耐擦傷性-1

インクジェット記録を行い、1日室温下で乾燥後、水に濡らしたティッシュで印字部分をふき取り、顔料の落ち具合を観察した。

○:ふき取りによる剥がれなし

△:ふき取りによる剥がれ僅かにあり

×:ふき取りによる剥がれあり

耐擦傷性-2

インクジェット記録により文字を印刷し、1日室温下で乾燥後、黄色の水性蛍光ペンにより印字部分をこすり、顔料の落ち具合、ペン先の汚れ具合を観察した。

○:黒滲み、ペン先の汚れなし

△:黒滲み、ペン先の汚れ僅かにあり

×:黒滲み、ペン先の汚れあり

吐出安定性

1時間連続印字を行った時、ノズル吹き出し口のインクの詰まり等による印字画像のかすれが起らないか観察した。

○:印字画像のかすれなし

△:印字画像の一部分かすれあり

×:印字画像のかすれ激しい

保存安定性

1日30分間の連続使用で何日間変化なく印字できるかを観察した(ノズル詰まり、印字画像のかすれが出るまでの期間)。

60℃下保存安定性

インク組成物を60℃の環境下に放置し、液の変化を観察した(液の色変化やゲルなどが発生するまで、安定に存在する期間)。

【0054】〔実施例2〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/0.5g

(3) 水/23.7g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0055】〔実施例3〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例2の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/24.1g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0056】〔実施例4〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例3の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/24.1g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0057】〔実施例5〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例4の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/24.1g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0058】〔実施例6〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/39.9g

(4) 保湿剤:グリセリン/10.0g

(1)~(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。

た。その結果を表1に示す。

【0059】〔実施例7〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(2) 合成例2の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/39.9g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0060】〔実施例8〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(2) 合成例3の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/39.9g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0061】〔実施例9〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(2) 合成例4の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/39.9g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0062】〔実施例10〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/21.2g

(1)～(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0063】〔実施例11〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(2) 合成例2の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/21.2g

(1)～(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0064】〔実施例12〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(2) 合成例3の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/21.2g

(1)～(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0065】〔実施例13〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(2) 合成例4の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/21.2g

(1)～(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0066】〔比較例1〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(3) 水/24.2g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0067】〔比較例2〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(3) 水/40.0g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0068】〔比較例3〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(3) 水/21.3g

(1)、(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0069】〔比較例4〕

(1) 水系インク-1/65.8g

(2) 合成例5の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/24.1g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0070】〔比較例5〕

(1) 水系インク-2/50.0g

(2) 合成例5の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/39.9g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0071】〔比較例6〕

(1) 水系インク-3/78.7g

(2) 合成例5の有機ケイ素化合物/0.1g

(3) 水/21.2g

(1)～(3)成分を混合し、顔料ブラックインク組成物を調製した。印刷及び評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

	耐水性	耐擦傷性 -1	耐擦傷性 -2	吐出 安定性	保存 安定性	60℃下 安定性
実施例 1	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 2	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 3	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 4	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 5	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 6	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 7	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 8	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 9	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 10	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 11	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 12	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
実施例 13	○	○	○	○	6 ヶ月	12 ヶ月
比較例 1	×	×	×	○	6 ヶ月	12 ヶ月
比較例 2	×	×	×	○	6 ヶ月	12 ヶ月
比較例 3	×	×	×	○	6 ヶ月	12 ヶ月
比較例 4	△	△	△	×	7 日	1 日で凝集
比較例 5	△	△	△	×	7 日	1 日で凝集
比較例 6	△	△	△	×	7 日	3 日で凝集

【0073】

【発明の効果】本発明の顔料インク組成物は、耐擦傷

性、耐水性に優れるだけでなく、保存（分散）安定性、インク吐出安定性も高いものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

4J039 AE11 BA04 BC57 BE01 GA24